

Polymerization of water soluble monomers.

Patent Number: ☐ EP0495312
Publication date: 1992-07-22
Inventor(s): JUPTNER GUNTER ALFRED (DE); KARRASCH SUSANNE MARGARETE (DE)
Applicant(s):: DOW CHEMICAL CO (US)
Requested Patent: ☐ JP4311710
Application Number: EP19910311907 19911220
Priority Number(s): GB19910001004 19910117
IPC Classification: C08F2/32 ; C08F26/04
EC Classification: C08F26/04
Equivalents: CA2059500, FI920185 ☐ US5185411

Abstract

Mono- or copolymers of water-soluble monomers of formula I are produced by preparing a two-phase system containing droplets of an aqueous solution of the monomers in a water-immiscible inert organic liquid. The monomers are polymerized in the presence of a combination of a suspending agent and an emulsifier.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-311710

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 26/04	M N Q	7242-4 J		
2/24	M B S	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-5875	(71) 出願人	590000020 ザ ダウ ケミカル カンパニー THE DOW CHEMICAL CO MPANY アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミツ ドランド、アボット ロード、ダウ セン ター 2030
(22) 出願日	平成4年(1992)1月16日	(72) 発明者	ギエンター アルフレット ユプトナー ドイツ連邦共和国、デー-2160 シュター デーハツドルフ、バツサーマンシュトラ セ 5
(31) 優先権主張番号	9 1 0 1 0 0 4 1	(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(32) 優先日	1991年1月17日		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性モノマーの重合

(57) 【要約】

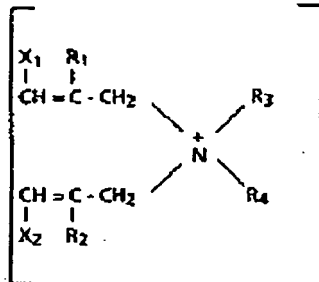
【目的】 水溶性モノマーの重合に関する。

【構成】 水溶性モノマーのホモポリマー又はコポリマーを、水不混和性不活性有機液体中、前記モノマーの水溶液の液滴を含む二相システムを調製し、そして前記モノマーを重合することによって調製するための方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)：

【化1】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X_1 、及び X_2 は独立して、水素、メチル又はエチル基、又はハロゲンであり； R_3 、及び R_4 は独立して、水素、アルキル、ヒドロキシルアルキル、カルボキシルアルキル、カルボキシアミドアルキル又はアルコキシアリル基（前記アルキル成分は1～18個の炭素原子を含む）であり、エポキシ基又は水素又は基 R_5 、 $-\text{N}-\text{R}_5$ は一橋に、置換されていないピペリジン環、1又は複数の C_{1-18} -アルキル基により置換されたピペリジン環、置換されていないモルホリニウム環又は1又は複数の C_{1-18} -アルキル基により置換されたモルホリニウム環を表わし； X_1 、及び X_2 は独立して、水素、 C_{1-18} -アルキル基又はハロゲンであり；そして Y^- がアニオンを表わす〕で表わされる水溶性モノマーのホモポリマー又はコポリマーを、水不混和性不活性有機液体中、少なくとも1種の式1のモノマーの水溶液の液滴を含む二相システムを調製し、そして前記少なくとも1種のモノマーを重合せしめることによって調製するための方法であって、前記重合が沈殿防止剤及び乳化剤の組合せの存在下で行なわれることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記水溶液中の開始モノマー濃度が50～95重量%であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 ジアルリジメチルアンモニウムハリドのホモポリマーが調製されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記乳化剤が、石鹸、カルボン酸グリセリド又はカルボン酸及びソルビトールの反応生成物（親水性基／親油性基のバランスが3～5である）であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記沈殿防止剤が、セルロースエーテル、スターチ、部分的に鹸化されたビニルアセテート、ポリアクリル又はポリメタクリル酸のアルカリ金属塩、ステレン／ビニルアセテートコポリマー、鹸化されたエチレン／ビニルアセテートコポリマー、ポリビニルアルコール又はポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記沈殿防止剤及び乳化剤が、水溶液の

重量に基づいて、それぞれ0.1～5重量%の量で有機反応希釈剤に溶解されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

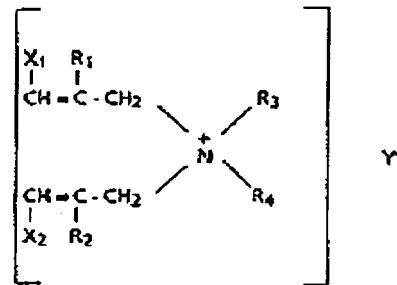
【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の分野

本発明は、水溶性モノマーのホモポリマー又はコポリマーを、水不混和性不活性有機液体中、前記モノマーの水溶液の液滴を含む二相システムを調製し、そして前記モノマーを重合することによって調製するための方法に関する。

【0002】 特に、本発明は、下記一般式(1)：

【化2】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X_1 、及び X_2 は上記意味を有する〕で表わされる水溶性モノマーのホモポリマー又はコポリマーを調製するための方法に関する。

【0003】 発明の背景

アメリカ特許第2,982,749号は、水溶性不飽和モノマーの逆懸濁重合を言及する。そのアメリカ特許は、不飽和モノマーの水溶液が油相に懸濁され、そしてそこで重合され、ビーズ形でのポリマー生成物が付与されることを教授する。そのビーズの大きさは、沈殿防止剤により調節される。その沈殿防止剤は、低い親水性基／親油性基のバランスを有する固体又は液体物質である。エチルセルロース及びいくつかの親水性置換基（但し、優先的に疎水性置換基）を有する他の有機ポリマーが、沈殿防止剤として言及されている。懸濁されたモノマーは、重合開始剤の存在下で熱重合される。種々の中性及びアニオン性モノマーが列挙され；中でも、カチオン性ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドがまた言及されている。

【0004】 ドイツ特許公開明細書第2,009,218号はまた、開始剤及び沈殿防止安定剤の存在下で、液体有機媒体に懸濁される液相におけるエチレン性不飽和モノマーの重合を言及する。その液体モノマー相は、有機媒体に不溶性であるエチレン性不飽和モノマーの水溶液から成る。沈殿防止安定剤は、有機媒体により溶解される分子部分及び水性モノマー相により溶解される他の分子部分を有する。中性、アニオン性及びカチオン性モノマーの例は、アクリル又はメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステル又はアミド、たとえばジメチル

3

アミノエチルメタクリレート、 β -モルホリノエチルアクリレート又はジエチルアミノメチルメタクリレートを包含する。アミノ基を含むこれらのモノマーと酸、たとえば塩酸との塩及びアミノ基を含むモノマーとアルキルハリドとを反応せしめることによって得られる第四級生成物がまた言及されている。

【0005】アメリカ特許第4,151,202号は、純粋なジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)の製造法を言及する。開示された方法において、DADMACは高純度の塩化アリルから生成される。次に、純粋なDADMACが、遊離基触媒を用いて、溶液重合方法に従って水中で重合される。

【0006】アメリカ特許第3,920,599号は、低いHLB乳化剤、たとえばソルビタンモノオレエート及び遊離基開始剤の存在下での重合により調製されたDADMAC及びアクリルアミドのコポリマー又はDADMACホモポリマーの油中水エマルジョンについて言及する。

【0007】アメリカ特許第4,439,680号は、高分子量の油中水ポリマーエマルジョンの調製方法を開示する。式Iにより開示されるタイプのカチオン性モノマーが、そのポリマーの製造のために使用される。そのアメリカ特許は、7~13のpHでの重合及び塩の添加が臨界であることを教授する。重合は、McCutcheonの"De-
tergents and Emulsifiers", 1978, MC Publishing Company, 17-23ページに要約されるような低HLB(親水性基/親油性基のバランス)の界面活性剤から選択された界面活性性の存在下で行なわれる。

【0008】しかしながら、種々の乳化剤の存在下で水不混和性不活性有機液体中、式Iの水溶性モノマーの水溶液を重合する種々の実験において、不安定エマルジョンが、重合の間に得られ、そして凝集が反応器の壁で生じた。本発明の1つの目的は、粒子の凝集が最少にされ又は回避される。式Iのモノマーの重合方法である。

【0009】発明の要約

本発明は、上記一般式(I)：〔式中、 R_1 及び R_2 は独立して、水素、メチル又はエチル基、又はハロゲンであり； R_1 及び R_2 は独立して、水素、アルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシアルキル、カルボキシアミドアルキル又はアルコキシアルキル基(前記アルキル成分は1~18個の炭素原子を含む)であり、エポキシ基又は水素又は基 R_3 、 $-N-R_4$ は一緒に、置換されていないピペリジン環、1又は複数の C_{1-18} -アルキル基により置換されたピペリジン環、置換されていないモルホリニウム環又は1又は複数の C_{1-18} -アルキル基により置換されたモルホリニウム環を表わし； X_1 及び X_2 は独立して、水素、 C_{1-18} -アルキル基又はハロゲンであり；そして Y^- がアニオンを表わす〕で表わされる水溶性モノマーのホモポリマー又はコポリマーを、水不混和性不活性有機液体中、少なくとも1種の式Iのモノマー

4

の水溶液の液滴を含む二相システムを調製し、そして前記少なくとも1種のモノマーを重合せしめることによって調製する方法に関し、ここで前記重合が沈殿防止剤及び乳化剤の組合せの存在下で行なわれることを特徴とする。

【0010】驚くべき事には、言及された重合工程において沈殿防止剤と一緒に乳化剤を用いることによって、生成されたポリマー粒子の凝集が実質的に生じなかったことが見出された。一般的に、高いモノマー濃度、しばしば飽和モノマー溶液でさえ、本発明の方法に従ってポリマーを調製するために使用され得る。典型的には、80%以上、多くの場合、90%のモノマー転換率が達成される。典型的には、ポリマーは、高いモル質量を有する固体ビーズの形で得られる。本発明者は、沈殿防止剤の存在下で、但し乳化剤の不在下でその重合工程を実施しようと試みた。粒子凝集及び不十分なモノマー転換が観察された。本発明者はまた、乳化剤の存在下で、但し沈殿防止剤の不在下で重合を実施しようと試みた。反応器の壁、攪拌手段、等での粒子の凝集及び不安定なエマルジョンが観察された。

【0011】フランス特許第1,297,047号は、油中水重合に従って、水溶性アクリルアミド、メタクリルアミド又はアクリル酸の重合を開示する。その重合は、乳化剤の存在下で、及び場合によっては懸濁安定剤又は凝集阻害剤の存在下で行なわれる。しかしながら、そのフランス特許は、ポリマー類にアンモニウムイオンを含むポリマーを言及していない。さらに、そのフランス特許は、乳化剤の存在は必要であるが、しかし懸濁安定剤又は凝集阻害剤の存在は必要でないことを教授している。

【0012】発明の特定の記載

上記式(I)の水溶性モノマーのポリマー又はコポリマーが調製される。式(I)において、 R_1 及び R_2 は独立して、水素、メチル又はエチル基、又はハロゲン、たとえば塩素又は臭素である。メチル基及び水素が R_1 及び R_2 のために好ましく、そして後者が最つとも好ましい基である。

【0013】 R_3 及び/又は R_4 がアルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシアルキル、カルボキシアミドアルキル又はアルコキシアルキルである場合、そのアルキル成分種類は、1~18個、好ましくは1~12個、より好ましくは1~8個及び最つとも好ましくは1~6個の炭素原子を有する。アルキル基の例示的な例は、メチル~ドデシル、好ましくはメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル及び枝なしの又は枝分れたブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル又はデシル基であり、そのうちメチル基が最つとも好ましい基である。代表的なヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシエチル及びヒドロキシプロピル~ヒドロキシオクタデシルの種々の高級ヒドロキシアルキル基である。代表的なカルボキシアルキ

5

ル基は、カルボキシメチル及びカルボキシエチル〜カルボキシオクタデシルからの種々の高級カルボキシル基である。代表的なカルボキシアミドアルキル基は、カルボキシアミドメチル及びカルボキシアミドエチル〜カルボキシアミドオクタデシルからの種々の高級カルボキシアミドアルキル基である。

【0014】 X_1 及び X_2 は独立して、ハロゲン、たとえば塩素又は臭素、 C_{1-6} -アルキル基、たとえばメチル又はエチル、又は水素であり、そして水素が最とも好ましい置換基である。 Y により表わされるアニオンの例示的な例は、ハリドイオン（すなわち、 Y はハロゲン、より特定には塩素、臭素、弗素又はヨウ素を表わすことができる）、スルフェート、スルホネート、ホスホネート、ヒドロキシド、ボレート、シアニド、カーボネート、チオシアネート、チオスルフェート、イソシアネート、スルフィット、ビスルフィット、ニトレート、オキサレート、シリケート、スルフィド、シアネート、アセテート、及び他の通常の無機及び有機アニオンである。

【0015】カチオン性モノマーの特定の例として、ジアリル、ジメチル、ジメタリルジメチル及びジエタリルジメチル、ジアリルジ（ β -ヒドロキシエチル）及びジアリルジ（ β -エトキシエチル）アンモニウムクロリド、ブロミド、ホスフェート及びスルフェートを挙げることができ、このうちジアリルジメチルアンモニウムハリドが好ましい。

【0016】ホモポリマー及びコポリマーは、式（1）の上記カチオン性モノマーのみ又は非カチオン性水溶性オレフィン性モノマーと前記モノマーとから調製される。式（1）のカチオン性モノマーが単独で重合される場合、1又は複数タイプの式（1）のモノマーが使用され得る。カチオン性モノマー及び単独で又はお互い混合して使用され得る非カチオン性水溶性オレフィン性モノマーのコポリマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド；ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、たとえばジメチルアミノエチルアクリルアミド及びメタクリルアミド；アクリル酸、たとえばアクリル酸及びメタクリル酸；又は種々のジアルキルアミノアルキルアクリレート、たとえばジメチルアミノエチルアクリレート又はジメチルアミノエチルメタクリレートを包含する。カチオン性モノマー50〜100重量%及び非カチオン性水溶性オレフィン性モノマー0〜50重量%を使用することが好ましい。より好ましくは、式（1）により表わされるカチオン性モノマー100%が単重合又は共重合のために使用される。最とも好ましくは、ホモポリマーは、式（1）の水溶性モノマーから調製される。

【0017】本発明の実施においては、上記モノマーの水溶液が調製される。水は、場合によっては、メタノール又はエタノール、又は他の水混和性有機溶媒の少量と

6

共に混合され得る。しかしながら、そのような水基材の混合物は、式（1）のモノマーがその中で溶解し、そして二相システムが、前記水基材の混合物と水不混和性不活性有機液体とを接触せしめる場合に得られるような態様で選択されるべきである。一般的に、水性相中の水混和性有機溶媒の量は、水性相の合計体積の40%以上、好ましくは20%を超えるべきでない。好ましくは、水は式（1）のモノマーのための唯一の溶媒として使用される。水性相は広範囲の濃度でモノマーを含むことができるが、高い開始モノマー濃度が、早い重合速度及び高モル質量の生成ポリマーを達成するために好ましい。モノマーによりほとんど飽和される水溶液が好ましい。水溶液中の好ましいモノマー濃度は、そのモノマーの溶解性に依存する。ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）の場合、一般的に50〜95重量%、好ましくは70〜95重量%、最とも好ましくは80〜90重量%のDADMACを含む水溶液が好ましい。水性溶媒に式（1）の他のモノマーを溶解する場合、飽和された溶液を調製するために必要とされるその量、典型的には50〜100重量%、好ましくは60〜85重量%が、水に溶解される。

【0018】いづれかの水不混和性有機液体が、有機相を供給するために有用である。任意に、ハロゲン化された炭化水素と共に混合される芳香族又は脂肪族炭化水素が好ましい。特定の例として、ベンゼン、トルエン又はキシレン、鉱油、ミネラルスピリット、ケロシン及び臭素化された及び/又は塩素化された炭化水素、たとえば1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、テトラクロロエタン、トリクロロプロパン及びテトラクロロメタンを挙げることができる。

【0019】好ましくは、有機相は、芳香族又は脂肪族炭化水素30〜100重量%及びハロゲン化された炭化水素70〜0重量%を含む。種々の炭化水素及びハロゲン化された炭化水素の混合物もまた有用である。さらに、芳香族エーテル、たとえばメチルフェニルエーテルがまた、有用な有機液体である。好ましくは、有機相及び水性モノマー溶液は、ほぼ同じ密度を有し、すなわち、有機相：水性モノマー溶液の密度比は、0.9:1〜1.25:1、好ましくは1.01:1〜1.1:1である。不活性有機液体：水性モノマー溶液の体積比は一般的に、1:1〜20:1、好ましくは2:1〜10:1、より好ましくは3:1〜5:1である。

【0020】用語“水溶性”及び“水不混和性”とは、周囲温度及び一般的重合温度での成分の挙動を言及することが注目されるべきである。反応混合物に沈殿防止剤及び乳化剤を添加することが実質的である。

【0021】有用な乳化剤は、たとえばカルボン酸グリセリド、主に脂肪酸グリセリド、たとえばグリセロールパルミテート、ステアレート、オレエート又はリノレエートである。グリセロールモノ-、ジ-及び/又はトリ

7

エステルが有用である。カルボン酸、たとえば脂肪酸とソルビトール、たとえばソルビトールパルミテート、ステアレート、オレエート又はリノレエートとの反応により生成されるエステルがまた有用である。モノー、ジー、トリー及び／又はテトラエステルが有用である。言及されたエステルのうち、グリセロール又はソルビトールステアレート又はオレエートが最つとも好ましいエステルである。ソープ、たとえば12~18個の炭素原子を有するカルボン酸のアルカリ金属塩、好ましくはナトリウム又はカリウムオレエート、リノレエート、ステアレート又はパルミテートがまた、乳化剤として有用である。3~5、好ましくは3、7~4、7の親水性基／親油性基のバランス（HLB数）を有する乳化剤が使用される場合に、生成された製品の実質的な侵襲を伴わない最良の重合結果が達成されることが見出された。いくつかの乳化剤が混合され得る。

【0022】有用な沈殿防止剤は、高分子水溶性化合物、たとえばセルロースエーテル、たとえばメチルセルロースエーテル、ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテル、エチルセルロースエーテル；スターチ、一部炭化されたポリ酢酸ビニル、アルカリ金属塩、好ましくはポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の、又はスチレン又は酢酸ビニルのコポリマー、ポリエチレンイミン又は好ましくはポリビニルアルコールのナトリウム又はカリウム塩である。ポリビニルアルコール中のヒドロキシ基は、エーテル基、たとえばメトキシ基により一部置換され得る。炭化されたエチレン／ビニルアセテートコポリマーがまた有用である。いくつかの言及された沈殿防止剤が混合され得る。ポリビニルアルコールの分子量は、好ましくは50,000~500,000、より好ましくは60,000~85,000である。ポリエチレンイミンの分子量は、好ましくは25,000~75,000である。

【0023】乳化剤及び沈殿防止剤は好ましくは、水溶液の重量に基づいて0.5~5重量%、より好ましくは0.5~1.5重量%及び最つとも好ましくは0.75~1重量%の量でそれぞれ使用される。乳化剤及び沈殿防止剤は典型的には、有機液体及び水性モノマー溶液が混合される前、水不混和性不活性有機液体に添加される。

【0024】前記水溶液は一般的に、1又は複数の重合開始剤を含む。そのような重合開始剤は一般的に知られており、そして通常、アゾ又はペルオキシドタイプの開始剤である。有用なアゾ開始剤は、たとえば2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド又は4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン-カルボン酸)である。

【0025】有用な過酸化化合物開始剤は、たとえばtert-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸ア

8

ンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム又は還元剤と組合してのレドックス触媒、たとえば鉄(II)-硫酸アンモニウム、アスコルビン酸、ナトリウムメチルスルフィネート、ナトリウムジスルフィット、亜硫酸水素ナトリウム、ナトリウムホスフィット、カリウムホスフィット又は亜リン酸水素、亜リン酸ナトリウム又は亜リン酸カリウムである。これらの開始剤は、単独で又はお互い組合して使用され得る。従つて、過酸化化合物分解の速度は、たとえば選択された特定の重合程度に適合される。好ましいレドックス触媒は、還元剤と組合して1又は複数の過酸化化合物からのものである。レドックス重合開始剤の成分として過硫酸物が特に好ましい。重合開始剤は一般的に、使用されるモノマーの量に対して、0.001~5重量%及び好ましくは0.02~2重量%の範囲の量で使用される。

【0026】重合を開始するためには、上記水不混和性不活性有機液体中、1又は複数の上記モノマーの水溶液の液滴を含む二相システムが調製される。本発明の方法を実施する際、上記量で1又は複数のタイプの前記モノマー及び通常、1又は複数の反応開始剤を含む水性相は、たとえば攪拌下で2つの相を混合することによって、不活性有機液体に懸濁される。水溶液が水不混和性有機液体に添加されるか又は逆であるかは、重要でない。好ましくは、二相は、200~1500rpm、好ましくは225~275rpmでの優しい攪拌下でゆっくりと混合される。一般的に、10,000~150,000、好ましくは70,000~100,000のレイノルズ数を有する二相が、攪拌下で接触せしめられるべきである。生成された二相システム中、水溶液の液滴は好ましくは、0.2~7mm、より好ましくは1~3mmの平均直径を有する。乳化剤及び沈殿防止剤は、二相を混合する前、不活性有機液体又は水溶液に前記量で添加され得る。他方、乳化剤及び沈殿防止剤は、二相を混合した後、添加され得る。しかしながら、乳化剤及び沈殿防止剤は典型的には、有機液体及び水性モノマー溶液が混合される前、水不混和性不活性有機液体に添加される。

【0027】好都合には、得られたエマルジョンを窒素により脱酸素化し、そして次に反応混合物の温度を上げ、それによって、重合が開始される。重合が起こる最適温度は、20℃~95℃、好ましくは50~90℃である。最つとも好ましくは、初期重合温度は約55℃であり、そして次に、約75℃に上げられる。反応混合物は一般的に、不混和性有機相中に水性液滴の安定システムを維持し、そして発熱反応を調節下で維持するために、全重合工程の間、攪拌される。反応を完結するための必要な時間は、種々のパラメーター、たとえば反応温度、等に依存する。しかしながら、典型的には、85%又はそれ以上のモノマー変換率が8時間以内で達成される。反応を完結した後、反応混合物は冷却され、そしてビーズ形状での生成ポリマーが、たとえば既知方法で、

そのビーズを篩にかけ、そして乾燥せしめることによって単離され得る。一般的に、生成されたビーズは、0.25~2.5mmの平均直径を有する。生成されたポリマーは一般的に、500,000g/モル~3,000,000g/モル、好ましくは1,000,000g/モル~2,500,000g/モルの重量平均分子質量を有する。本発明の方法は次の例によりさらに例示されるが、しかしそれらは本発明を制限するものではない。特にことわらない限り、すべての部及び%は、重量によってである。

【0028】

【実施例】例1

85%のジアルルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)を含む水溶液を、窒素により少なくとも1時間、バージした。水性モノマー溶液100体積部当たり、20%の2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリドを含む水溶液4体積部を、攪拌しながら、水性モノマー溶液に添加した。

【0029】有機相を、1:1の体積比でトルエン:1,1,1-トリクロロエタンを混合することによって調製した。3.7のHLB数を有するグリセロールモノステアレート0.75%(水性相の重量に基づく)を、乳化剤として添加した。グリセロールモノステアレートは、Arlacel C(商標)としてAtlas Chemieから市販されている。72,000g/モルの重量平均分子質量を有するポリビニルアルコール0.75%(水性相の重量に基づく)を、沈殿防止剤として添加した。

【0030】水溶液及び有機相を、1:4の体積比で、250rpmでの攪拌下で混合した。攪拌は、全混合の間、続けられた。生成されたエマルジョンを、55℃の温度に10分以内で加熱し、そしてこの温度で4時間維持した。その反応温度を10分以内で75℃に上げ、そしてその温度で2時間維持した。次に、その反応混合物を、10分以内で25℃に冷却した。生成された両体ビーズを、篩により有機相から分離した。ビーズ上の残留有機溶媒を、200mバールの減圧下で15時間、70℃で乾燥せしめることによってビーズから除去した。ビーズは、0.25~2.5mmの範囲の直径を有した。

【0031】DADMACの転換率は92.8%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は、2,250,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0032】比較例A

例1をくり返した。但し、乳化剤を使用しなかった。例1と同じ沈殿防止剤を使用した。但し、その量は水性相の1.0重量%であった。DADMACの転換率は72.4%であった。粒子凝集は、1時間後に開始した。

【0033】例2

例1をくり返した。但し、水溶液中のDADMACの初

期濃度は90%であり、そして0.75%(水性相の重量により)のエチルセルロース(The Dow Chemical CompanyからEthocel HE350(商標)として市販されている)を、沈殿防止剤として使用した。DADMACの転換率は88%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は1,740,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0034】比較例B

例2をくり返した。但し、乳化剤を使用しなかった。例2と同じ沈殿防止剤を使用した。但し、その量は水性相の1.0重量%であった。粒子凝集は、1時間後に始まった。DADMACの転換率は67.2%であった。

【0035】例3

例1をくり返した。但し、水溶液中のDADMACの初期濃度は90%であり、1.0%の乳化剤を有機相に添加し、そして沈殿防止剤として、The Dow Chemical CompanyからEthocel HE350(商標)として市販されているエチルセルロース0.5%及びThe Dow Chemical CompanyからMethocel J75M(商標)として市販されているヒドロキシプロピルメチルセルロース0.5%を使用した。乳化剤及び沈殿防止剤の量は、水性相の重量に基づく。DADMACの転換率は87.4%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は1,630,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0036】例4

例1をくり返した。但し、Atlas ChemieからSpan 80(商標)として市販されている、4.3のHLB数を有するソルビトールモノオレエート0.75%を、乳化剤として使用した。DADMACの転換率は94.7%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は2,340,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0037】例5

例4をくり返した。但し、水溶液中のDADMACの初期濃度は90%であった。DADMACの転換率は88.7%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は2,270,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0038】例6

例5をくり返した。但し、The Dow Chemical CompanyからMethocel J75M(商標)として市販されている、ヒドロキシプロピルメチルセルロース0.75%を沈殿防止剤として使用した。DADMACの転換率は90.9%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は2,020,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0039】例7

例6をくり返した。但し、乳化剤及び沈殿防止剤の量は、水性相の重量に基づいて、それぞれ1.0%(0.

11

75%の代わり)であった。DADMACの転換率は89%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は2,210,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

【0040】例8

例2をくり返した。但し、水溶液中のDADMACの初期濃度は80%であり、そしてAtlas Cheml

12

eからSpan 60 (商標)として市販されている、4.7のHLB数を有するソルビトールモノステアレート0.75%を、乳化剤として使用した。DADMACの転換率は90.9%であり、そして生成されたポリ-DADMACの重量平均分子質量は1,340,000g/モルであった。ビーズは、凝集を伴わないで生成された。

フロントページの続き

(72)発明者 ズザンネ マルガレーテ カルラシユ
ドイツ連邦共和国、デー-2160 シュター
デ、インユタトベク 11